

## ULTRAFINE POLYPROPYLENE FIBER

Patent Number: JP11140719  
Publication date: 1999-05-25  
Inventor(s): KOBAYASHI KENJI; MATSUMURA TORU; HATA TOSHIKUNI  
Applicant(s):: NIPPON POLYCHEM KK  
Requested Patent: ☐ JP11140719  
Application Number: JP19970326907 19971112  
Priority Number(s):  
IPC Classification: D01F6/06 ; D04H1/42 ; D04H3/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ultrafine polypropylene fiber for nonwoven fabric, produced by melt-spinning method and having a fineness of  $<0.5$  de.  
**SOLUTION:** This ultrafine polypropylene fiber is produced by adding 0.001-5 pts.wt. of a nucleation agent to form a  $\beta$ -crystal, to 100 pts.wt. of a homopolypropylene or an ethylene-propylene copolymer containing  $\leq 4$  wt.% of ethylene unit and having a melt flow rate of 20-1,500 g/10 min, melt-spinning the obtained polypropylene resin composition under slow-cooling and highly drawing the produced undrawn yarn. A nonwoven fabric produced by using the ultrafine polypropylene fiber has improved liquid-retention as a battery separator and improved dust-collecting and filtering performance as a filter.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

nucleators 10 ppm - 50,000 ppm



translation

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11 - 140719

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 5 月 25 日

(54) 【発明の名称】 極細ポリプロピレン繊維

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D01F 6/06

D04H 1/42

3/00

// D06M 11/84

【F I】

D01F 6/06 A

D04H 1/42 K

3/00 D

J

D06M 7/02

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 F D

【全頁数】 7

(21) 【出願番号】 特願平 9 - 326907

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 11 月 12 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 596133485

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 140719

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) May 25 day

(54) [Title of Invention] ULTRAFINE POLYPROPYLENE FIBER

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D01F 6/06

D04H 1/42

3/00

// D06M 11/84

[FI]

D01F 6/06 A

D04H 1/42 K

3/00 D

J

D06M 7/02

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] Floppy disk

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 326907

(22) [Application Date] 1997 (1997) November 12 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 596133485

【氏名又は名称】日本ポリケム株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 【発明者】

【氏名】小林 賢治

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号  
日本ポリケム株式会社川崎技術センター内

(72) 【発明者】

【氏名】松村 徹

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号  
日本ポリケム株式会社川崎技術センター内

(72) 【発明者】

【氏名】畑 俊邦

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号  
日本ポリケム株式会社川崎技術センター内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 熔融紡糸法による繊度0.5デニール未満の不織布用極細ポリプロピレン繊維の提供。

【解決手段】 メルトフローレイトが20～1500g/10分であるホモポリプロピレンまたはエチレン含量が4重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体100重量部に対してβ晶を形成させる造核剤を0.001～5重量部添加したポリプロピレン樹脂組成物を徐冷下で熔融紡糸後、得られた未延伸糸を、高度延伸してなる極細ポリプロピレン繊維であり、この極細ポリプロピレン繊維を用いた不織布は、バッテリーセパレータ用途では保液能力が向上し、フィルター用途では集塵、濾過能力が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトフローレイトが20～1500g/10分であるホモポリプロピレンまたはエチレン含量

[Name] JAPAN POLYCHEM CORPORATION

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Yurakucho 1-10-1

(72) [Inventor]

[Name] Kobayashi Kenji

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Chidori-machi 3-1 Japan Polychem Corporation  
Kawasaki technology center

(72) [Inventor]

[Name] Matsumura Tetsu

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Chidori-machi 3-1 Japan Polychem Corporation  
Kawasaki technology center

(72) [Inventor]

[Name] Field Toshikuni

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Chidori-machi 3-1 Japan Polychem Corporation  
Kawasaki technology center

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Offer of ultrafine polypropylene fiber for nonwoven fabric under fineness 0.5 denier due to melt spinning method.

[Means of Solution] Homopolypropylene or ethylene content where melt flow rate is 20 to 1500 g/10 min polypropylene resin composition which the 0.001 to 5 parts by weight adds nucleating agent which forms crystal vis-a-vis ethylene-propylene copolymer 100 parts by weight of the 4 wt% or less after melt spinning, altitude drawing unstretched fiber which is acquired, under gradual cooling, it is a ultrafine polypropylene fiber which becomes, as for the nonwoven fabric which uses this ultrafine polypropylene fiber, with battery separator application liquid retention capacity improves, with the filter application dust collection and filtration capacity improve.

[Claim(s)]

[Claim 1] Homopolypropylene or ethylene content where melt flow rate is 20 to 1500 g/10 min polypropylene resin

が4重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体100重量部に対してβ晶を形成させる造核剤を0.001~5重量部添加したポリプロピレン樹脂組成物を徐冷下で溶融紡糸後、得られた未延伸糸を延伸してなる極細ポリプロピレン繊維。

【請求項2】 β晶含有率が15%以上である未延伸糸を延伸してなる請求項1記載の極細ポリプロピレン繊維。

【請求項3】 繊度が0.5デニール未満である請求項1ないし請求項2記載の極細ポリプロピレン繊維。

【請求項4】 請求項1~3記載の極細ポリプロピレン繊維からなる不織布。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高延伸極細ポリプロピレン繊維関し、特にバッテリーセパレータ、マスク、各種フィルターなどの不織布用極細ポリプロピレン繊維に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】一般に、フィルター用不織布として求められる必要な機能は、集塵性が高いことであり、バッテリーセパレータ用不織布として求められる必要な機能は、保液能力が高いことである。これらの機能を高めるためには、不織布を形成する繊維径を細くし不織布構造を緻密にする必要がある。しかしながら、ポリプロピレン樹脂を原料とした場合、従来の溶融紡糸法では延伸倍率の限界から、0.7デニール程度の繊度の繊維しか得られず、ポリプロピレン繊維の極細化は難しいのが現状である。また、溶融紡糸法でなくメルトブローン法であればポリプロピレンの極細繊維の不織布は生産可能であるが、この手法では、生産コストが高く、かつ当該不織布の強度が低いといった問題点を有している。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の観点から、溶融紡糸法により繊度0.5デニール未満の不織布用極細ポリプロピレン繊維を提供することにある。

composition which the 0.001 to 5 parts by weight adds nucleating agent which forms crystal vis-a-vis ethylene-propylene copolymer 100 parts by weight of the 4 wt% or less after melt spinning, drawing unstretched fiber which is acquired under gradual cooling, ultrafine polypropylene fiber which becomes.

[Claim 2] Drawing unstretched fiber where crystal content is 15% or higher, ultrafine polypropylene fiber which is stated in Claim 1 which becomes.

[Claim 3] Ultrafine polypropylene fiber which is stated in Claim 1 or Claim 2 where fineness is under the 0.5 denier.

[Claim 4] Nonwoven fabric which consists of ultrafine polypropylene fiber which is stated in Claim 1 to 3.

#### 【Description of the Invention】

##### [0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards, high drawing ultrafine polypropylene fiber especially battery separator, regards the mask and ultrafine polypropylene fiber for various filter or other nonwoven fabric.

##### [0002]

[Prior Art] Generally, necessary function which is sought as nonwoven fabric for the filter is that dust collecting property is high, necessary function which is sought as nonwoven fabric for battery separator is that liquid retention capacity is high. In order to raise these functions, it is necessary to make fiber diameter which forms nonwoven fabric thin and to designate nonwoven fabric construction as dense. But, when polypropylene resin is designated as starting material, with conventional melt spinning method from the limit of draw ratio, only fiber of fineness of 0.7 denier extent it is acquired, as for making ultrafine of polypropylene fiber fact that it is difficult in present state. In addition, if it is a melt blowing method not to be a melt spinning method, nonwoven fabric of the extremely thin fiber of polypropylene is production possible, but with this technique, the manufacturing cost is high, it has possessed problem that at same time the strength of this said nonwoven fabric is low.

##### [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Objective of this invention is to offer ultrafine polypropylene fiber for nonwoven fabric under the fineness 0.5 denier from above-mentioned viewpoint, with melt spinning method.

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の流動性を持ったポリプロピレンにβ晶造核剤を添加した組成物を徐冷下で熔融紡糸後、延伸することによって0.5デニール未満の繊度のポリプロピレン繊維が得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、メルトフローレイトが20～1500g/10分であるホモポリプロピレンまたはエチレン含量が4重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体100重量部に対してβ晶を形成させる造核剤を0.001～5重量部添加したポリプロピレン樹脂組成物を徐冷下で熔融紡糸後、得られた未延伸糸を延伸してなる極細ポリプロピレン繊維である。

【0005】

【発明の実施の形態】 1. ポリプロピレン

本発明におけるポリプロピレンは、メルトフローレイト（以下、MFRという）が20～1500g/10分、好ましくは30～500g/10分のホモポリプロピレンまたはエチレン含量が4重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体である。ポリプロピレンのMFRが20g/10分未満であると、熔融紡糸後の延伸工程において延伸倍率があがらず極細ポリプロピレン繊維が得られない。また、MFRが1500g/10分を超えると、流動性が高すぎて熔融紡糸を行うこと自体難しくなる。エチレン-プロピレン共重合体の場合、エチレン含量は4重量%以下、好ましくは2.5重量%以下である。エチレン含量が4重量%を超えるとエチレン-プロピレン共重合体の結晶化温度が低くなることから、ポリプロピレン繊維同士の融着がおこり熔融紡糸を行うことが難しくなる。更に、ポリプロピレンのGPC法による分子量分布（Mw/Mn）は、2～6であることが好ましい。この範囲内であれば熔融紡糸および延伸に支障は来さない。分子量分布が6を超えると、高分子量成分の影響で延伸性が損なわれる恐れがあり、好ましくない。

【0006】 2. β晶造核剤

本発明において用いるβ晶を形成させる造核剤としては、熔融紡糸により得られるポリプロピレン未延伸糸の結晶系のβ晶化を促進するβ晶造核剤であればどのようなものでもよいが、特に、γ-キナクリドン、二成分β晶造核剤、またはアミド系化合物等が挙げられる。

【0004】

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, in order that above-mentioned problem is achieved, as for result of doing diligent research, fact that polypropylene fiber of the fineness under 0.5 denier is acquired composition which adds crystal nucleating agent to the polypropylene which had specific fluidity after melt spinning, by drawing under gradual cooling was discovered, this invention was completed. namely, this invention homopolypropylene or ethylene content where melt flow rate is 20 to 1500 g/10 min the polypropylene resin composition which 0.001 to 5 parts by weight adds nucleating agent which forms crystal vis-a-vis the ethylene-propylene copolymer 100 parts by weight of 4 wt% or less after melt spinning, drawing unstretched fiber which is acquired under gradual cooling, is ultrafine polypropylene fiber which becomes.

【0005】

【Embodiment of Invention】 1. polypropylene

As for polypropylene in this invention, melt flow rate (Below, MFR you call) homopolypropylene or ethylene content of the 20 to 1500 g/10 min and preferably 30 to 500 g/10 min is ethylene-propylene copolymer of 4 wt% or less. When MFR of polypropylene is under 20 g/10 min, draw ratio does not rise and in stretching process after melt spinning ultrafine polypropylene fiber is not acquired. In addition, when MFR exceeds 1500 g/10 min, fluidity being too high, thing itself which does melt spinning it becomes difficult. In case of ethylene-propylene copolymer, ethylene content is 4 wt% or less and preferably 2.5 wt% or less. When ethylene content exceeds 4 wt%, from fact that crystallization temperature of the ethylene-propylene copolymer becomes low, melt adhesion of polypropylene fiber happens and it becomes difficult to do melt spinning. Furthermore, as for molecular weight distribution (Mw/Mn) due to GPC method of polypropylene, it is desirable to be a 2 to 6. If it is inside this range, hindrance comes to melt spinning and drawing and is not. When molecular weight distribution exceeds 6, there is a possibility stretching property being impaired with influence of high molecular weight component, is not desirable.

【0006】 2. crystal nucleating agent

Regarding to this invention, as nucleating agent which forms crystal which it uses, is acquired by melt spinning if it is a crystal nucleating agent which promotes the crystal conversion of crystal system of polypropylene unstretched fiber which, it is good any kind of ones, but especially, you can list - quinacridone, two components forming nucleating agent or amide type compound etc.

【0007】二成分β成核剤とは、成分Aと成分Bを混合することにより形成されるβ晶成核剤であって、特開昭61-281105号公報に記載されている。すなわち、成分Aは有機二塩基酸、例えばピメリン酸、アゼライン酸、o-フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸等であり、成分Bは第II族金属、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの酸化物、水酸化物または酸塩である。成分Bの酸塩は無機酸または有機酸、例えば炭酸、ステアリン酸等の塩である。また、成分Bは既にプロピレン組成物に存在する添加物の一つであってもよい。

【0008】アミド系化合物としては、特開平8-144122号公報に記載されているアミド系化合物である。すなわち、一般式(1)又は(2)で表される一種若しくは二種以上のアミド系化合物が挙げられる。



〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～24の飽和若しくは不飽和の脂肪族カルボン酸残基、炭素数4～28の飽和もしくは不飽和の脂環族ジカルボン酸残基又は炭素数6～28の芳香族ジカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一又は異なっており、炭素数3～18のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、一般式a、一般式b、一般式c又は一般式dで示される基を表す。〕

【0009】

〔化1〕



〔式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～12の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2～12の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数6～10のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。〕

【0010】

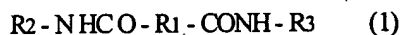
〔化2〕



〔式中、R<sup>5</sup>は一般式aにおけるR<sup>4</sup>と同義である。〕

[0007] Two components forming nucleating agent, being a crystal nucleating agent which is formed by mixing the component A and component B, it is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-281105 disclosure. namely, component A is organic dibasic acid, for example pimelic acid, azelaic acid, o-phthalic acid and terephthalic acid and isophthalic acid etc, component B oxide of Group II metal, for example magnesium, calcium, strontium and barium, is hydroxide or acid salt. acid salt of component B is inorganic acid or organic acid, for example carbon dioxide and stearic acid or other salt. In addition, component B may be one of additive which already exists in propylene composition.

[0008] As amide type compound, it is a amide type compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-144122 disclosure. You can list amide type compound of one kind or 2 kinds or more which are displayed with namely, General Formula (1) or (2).



(In Formula, R<sup>1</sup> aliphatic carboxylic acid residue of carbon number 1 to 24 saturated or unsaturated, displays cycloaliphatic dicarboxylic acid residue of the saturated or unsaturated of carbon number 4 to 28 or aromatic dicarboxylic acid residue of carbon number 6 to 28. R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> display group which is shown with the like or different, carbon number 3 to 18 cycloalkyl group, carbon number 3 to 12 cycloalkenyl group, General Formula a, General Formula b, General Formula c or the General Formula d. ]

[0009]

[Chemical Formula 1]

(In Formula, R<sup>4</sup> alkyl group of carbon number 1 to 12 straight chain or branched chain or alkenyl group of the carbon number 2 to 12 straight or branched, displays carbon number 6 to 10 cycloalkyl group or phenyl group. ]

[0010]

[Chemical Formula 2]

(In Formula, as for R<sup>5</sup> R<sup>4</sup> in General Formula a and it is synonymous. ]

【0011】

【化3】



【式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。】

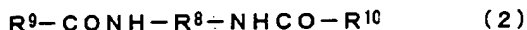
【0012】

【化4】



【式中、R<sup>7</sup>は一般式cにおけるR<sup>6</sup>と同義である。】

【0013】



【式中、R<sup>8</sup>は一般式(1)におけるR<sup>1</sup>と、R<sup>9</sup>は一般式(1)におけるR<sup>2</sup>と、R<sup>10</sup>は一般式(1)におけるR<sup>3</sup>とそれぞれ同義である。】

具体的には、N, N' -ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキシアミド、N, N' -ジシクロヘキシルテレフタルアミド、N, N' -ジフェニルヘキサジアミド、N, N' -ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン等が挙げられ、これらのβ晶造核剤として、新日本理化学(株)よりエヌジェスター(商品名)として販売されている。

【0014】本発明において、β晶造核剤の配合量はポリプロピレン100重量部に対して0.001～5重量部、好ましくは0.005～1重量部である。0.001重量部未満では、未延伸系中にβ晶が生成し難く、一方、5重量部を超えて含有しても効果の優位性は認められず、逆に紡糸時に糸切れなどを引き起こす。当該造核剤は、ポリプロピレン組成物調製時に配合してもよいし、マスターバッチ化してポリプロピレン組成物とドライブレンドしてもよい。

【0015】3. その他の添加剤

本発明の極細ポリプロピレン繊維には、使用目的に応じて適宜従来公知のポリオレフィン用改質剤を併用すること

[0011]

[Chemical Formula 3]

(In Formula, R<sub>6</sub> displays alkylene group of carbon number 1 to 4 straight or branched. ]

[0012]

[Chemical Formula 4]

(In Formula, as for R<sub>7</sub> R<sub>6</sub> in General Formula c and it is synonymous. ]

[0013]



(In Formula, as for R<sub>8</sub> as for R<sub>1</sub> and R<sub>9</sub> in the General Formula (1) as for R<sub>2</sub> and R<sub>10</sub> in General Formula (1) R<sub>3</sub> in the General Formula (1) it is synonymous respectively. ]

Concretely, N,N'-di cyclohexyl - 2,6 - naphthalene dicarboxy amide, N,N'-di cyclohexyl terephthalamide, N,N'-di phenyl hexane di amide, N,N'-di cyclohexane carbonyl - p - phenylenediamine and N,N'-di benzoyl - 1,4-di amino cyclohexane etc are listed, are sold as these crystal nucleating agent, as NJStar (tradename) from New Japan Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-6236).

[0014] Regarding to this invention, compounded amount of crystal nucleating agent is 0.001 to 5 parts by weight and the preferably 0.005 to 1 part by weight vis-a-vis polypropylene 100 parts by weight. Under 0.001 part by weight, crystal is difficult to form in unstretched fiber, on onehand, exceeding 5 parts by weight, containing, superiority of effect is not recognized, causes yarn break etc conversely at time of yarn-spinning. It is possible to combine this said nucleating agent, at time of polypropylene composition preparation and, the master batch converting, polypropylene composition and dry blend it is possible to do.

[0015] 3. other additive

Modifier for polyolefin of as needed prior public knowledge can be jointly used in the ultrafine polypropylene fiber of this

とができる。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、界面活性剤、中和剤、分散剤、エポキシ安定剤、可塑剤、滑剤、抗菌剤、難燃剤、充填剤、発泡剤、発泡助剤、架橋剤、架橋助剤、顔料等である。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤及びビタミン類などが挙げられる。分散剤をかねた中和剤としては、金属石鹸、ハイドロタルサイト類、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、ケイ酸塩、金属酸化物、金属水酸化物等が挙げられる。

#### 【0016】 4. 極細ポリプロピレン繊維の製造方法

##### (1) ポリプロピレン未延伸系の製造

ポリプロピレン未延伸繊維の成形は、一般に熔融押出成形により行われる。例えばポリプロピレンを紡糸口金を通して熔融紡糸することにより未延伸ポリプロピレン系が得られる。本発明のβ晶造核剤含有ポリプロピレン組成物を用い、このようにして熔融押出成形で得られた未延伸系の延伸性を向上させるために、ポリプロピレン未延伸系の結晶系をよりβ晶化することが必要がある。これはポリプロピレンのβ晶が外力により崩れやすい結晶系であるためである。したがって、ポリプロピレン未延伸系の結晶系はβ晶含有率が15%以上、好ましくは30%以上であるのが望ましい。ポリプロピレン未延伸系の結晶系のβ晶含有率が15%未満であると、β晶が外力により崩れやすい特徴を生かせず、延伸倍率の向上がほとんどみられず、好ましくない。

【0017】ポリプロピレン未延伸系の結晶のβ晶化を促進する方法としては、β晶造核剤の存在下の熔融紡糸時に紡糸された繊維を徐冷することが必要である。本発明において、熔融紡糸時の徐冷とは、紡糸ノズルから100～150cm離れた雰囲気温度を30℃以上に保持することを意味する。紡糸された繊維を、30℃未満に急冷すると、当該β晶造核剤は、逆の作用としてα晶の造核剤として働くようになり、未延伸系の中にはβ晶は形成されなくなる。その結果、後の延伸工程で延伸倍率の向上はみられなくなる。また、ポリプロピレン未延伸系のβ晶の生成促進の手法として紡糸ノズル直下をさらに加熱保温するか、冷却空気温度をあげること等が有効な方法である。

invention according to use objective. It is a for example antioxidant, a ultraviolet absorber, a photostabilizer, a antistatic agent, a surfactant, a neutralizing agent, a dispersant, a epoxy stabilizer, a plasticizer, a lubricant, a antibiotic, a fire retardant, a filler, a blowing agent, a foaming aid, a crosslinking agent, a crosslinking auxiliary agent and a pigment etc. As antioxidant, you can list phenol type antioxidant, phosphorus type antioxidant, sulfur type antioxidant and the amine type antioxidant and vitamin etc. metal soap, hydrotalcite (DANA 16b.6.2.1) and lithium aluminum compound hydroxide salt, you can list the silicate, metal oxide and metal hydroxide etc as neutralizing agent which combines the dispersant.

#### [0016] Manufacturing method of 4. ultrafine polypropylene fiber

##### (1) Production of polypropylene unstretched fiber

Formation of polypropylene undrawn fiber generally is done by melt extrusion molding. By for example polypropylene undrawn polypropylene yarn is acquired melt spinning doing through spinneret. stretching property of unstretched fiber which is acquired with melt extrusion molding making use of the crystal nucleating agent containing polypropylene composition of this invention, this way in order to improve, to crystal converting from crystal system of polypropylene unstretched fiber has necessity. This is because crystal of polypropylene it is a crystal system which is easy to deteriorate with external force. Therefore, as for crystal system of polypropylene unstretched fiber it is desirable for crystal content to be 15% or higher and preferably 30% or higher. When crystal content of crystal system of polypropylene unstretched fiber is under 15%, crystal cannot utilize feature which is easy to deteriorate with the external force cannot see improvement of draw ratio for most part, is not desirable.

[0017] Gradual cooling fiber which yarn-spinning is done it is necessary at the time of melt spinning under existing of crystal nucleating agent as method which promotes crystal conversion of crystal of polypropylene unstretched fiber, to do. Regarding to this invention, gradual cooling at time of melt spinning, it means the fact that atmospheric temperature which 100 to 150 cm leaves from spinneret is kept in 30 °C or higher. When fiber which yarn-spinning is done, quench is made under the 30 °C, this said crystal nucleating agent as action of opposite reaches point where it works as nucleating agent of crystal, crystal stops being formed in the unstretched fiber. As a result, improvement of draw ratio stops being seen with stretching process after. In addition, fact that etc furthermore heating and temperature maintenance it does



## 【0018】(2) 延伸操作

上記で得られたポリプロピレン未延伸糸を延伸することによって、極細繊維を製造する。延伸操作は、1段あるいは2段以上の多段で行うことができる。延伸温度は、ポリプロピレンの $\beta$ 晶の融点以下が好ましく、70～140℃の範囲で、オープン、熱板、遠赤外線等を熱源として行う。また、延伸倍率は、8～16倍、好ましくは8～13倍にすることにより、目的とする0.5デニール未満の極細ポリプロピレン繊維を得ることができる。

## 【0019】(3) 熱処理

このようにして得られた極細ポリプロピレン繊維は、必要に応じて、熱処理を施す。この熱処理は一般に80～170℃、好ましくは100～165℃の範囲内で、0.5～30分、好ましくは1～20分行う。この熱処理により極細ポリプロピレン繊維の熱収縮を抑制することができる。

## 【0020】5. 極細ポリプロピレン繊維およびその不織布

本発明の極細ポリプロピレン繊維は、上記ポリプロピレン組成物を用い、上記の方法で製造されているので、ポリプロピレン繊維の繊度は、0.5デニール未満の極細繊維となる。得られたポリプロピレン極細繊維を使用して、湿式抄造法、シタリング法、ニードルパンチ法、カード法、クロスレイヤー法、ランダムウエーバー法、エアフォーミング法等によってポリプロピレン不織布を形成する。さらに、用途に応じて不織布を熱ロール等により熱接着成形してバッテリーセパレータまたはフィルターを成形することができる。本発明で得られるポリプロピレン極細繊維からの不織布は、0.5デニール未満の繊度を有するので、バッテリーセパレータ用途では保液能力が向上し、フィルター用途では集塵、濾過能力が向上する。0.5デニールを超えたポリプロピレン繊維からの不織布は、バッテリーセパレータ用途では保液能力の低下、フィルター用途では集塵、濾過能力の低下等の問題が生じ好ましくない。

## 【0021】

【実施例】以下に、実施例で本発明を詳細に説明する。実施例における試験法は以下の通りである。

spinneret directly below as technique of formation promotion of crystal of polypropylene unstretched fiber, or increases cooling air temperature is effective method.

## [0018] (2) Drawing operation

extremely thin fiber is produced by drawing polypropylene unstretched fiber which is acquired at description above. To do with multistage of single stage or 2 stages or more it is possible the drawing operation. As for drawing temperature, melting point or lower of crystal of polypropylene is desirable, in range of 70 to 140 °C, does oven, hot plate and far infrared irradiation etc as the heat source. In addition, draw ratio can acquire ultrafine polypropylene fiber under 0.5 denier which is made objective by making 8 to 16-fold and preferably 8 to 13 times.

## [0019] (3) Thermal processing

Ultrafine polypropylene fiber which it acquires in this way, administers according to need and the heat treatment. Inside range of 80 to 170 °C and preferably 100 to 165 °C, 0.5 to 30 min and preferably 1 to 20 min it does this heat treatment generally. thermal contraction of ultrafine polypropylene fiber can be controlled with this heat treatment.

## [0020] 5. ultrafine polypropylene fiber and its nonwoven fabric

Because ultrafine polypropylene fiber of this invention is produced with above-mentioned method making use of above-mentioned polypropylene composition, fineness of polypropylene fiber becomes extremely thin fiber under 0.5 denier. using polypropylene extremely thin fiber which is acquired, it forms polypropylene nonwoven fabric with the wet process, sintering method, needle punch method, carding method, crosslayer method, random web method and the air forming method etc. Furthermore, according to application hot-melt adhesion forming nonwoven fabric with the hot roll, etc battery separator or filter it can form. Because nonwoven fabric from polypropylene extremely thin fiber which is acquired with this invention has the fineness under 0.5 denier, with battery separator application liquid retention capacity improves, with the filter application dust collection and filtration capacity improve. As for nonwoven fabric from polypropylene fiber which exceeds 0.5 denier, with the battery separator application with decrease and filter application of liquid retention capacity decrease or other problem of the dust collection and filtration capacity occurs and is not desirable.

## [0021]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained in detail with Working Example. test method in Working Example

(1) MFR: JIS K 7210により荷重 2.16 kg、230°Cにて測定した。

(2) 分子量分布: GPCにて測定した。

(3)  $\beta$  晶含有率: ポリプロピレン未延伸糸を粉状にカッティングしたものを(株)マックスサイエンス社製広角X線回折装置を用い、出力45 kV  $\times$  250 mA、測定範囲  $2\theta$ : 5~30 deg、走査速度4 deg/分の条件で測定を行い、以下の式より $\beta$  晶結晶含有率Kを求めた[A. Turner Jonesら、Macromol. Chem., 75, 134 (1964) 参照]。

$$K = H(\beta) / [H(\beta) + H(\alpha 1) + H(\alpha 2) + H(\alpha 3)] \times 100 (\%)$$

ただし、 $H(\beta)$ :  $\beta$  晶(300)面の回折強度

$H(\alpha 1)$ :  $\alpha$  晶(110)面の回折強度

$H(\alpha 2)$ :  $\alpha$  晶(040)面の回折強度

$H(\alpha 3)$ :  $\alpha$  晶(130)面の回折強度

(4) 最高延伸倍率の評価: 延伸工程において、20分間延伸による糸切れが生じない上限の倍率とした。

#### [0022] 実施例 1

MFRが30 g/10分、分子量分布( $M_w/M_n$ )が4のホモポリプロピレン(HPP)100重量部に、酸化防止剤としてIr. 1010及びIr. 168(チバガイギー製)を各々0.05重量部、中和剤としてカルシウムステアレート0.05重量部、及び $\beta$  晶造核剤エヌジェスター(新日本理化学(株)製)を0.05重量部に加え、スーパーミキサーを用いてブレンドした後、50 mm  $\phi$ の押出成形機にて230°C、75 rpmのスクリュウ回転数で熔融混練し、ペレット状のポリプロピレンを得た。

[0023] 得られたポリプロピレンペレットをギアポンプ付きマルチフィラメント紡糸機(ダイス: 0.3 mm  $\phi$   $\times$  30穴)を用いて、吐出量0.22 g/分/穴、紡糸温度250°C、巻取速度500 m/分、紡糸ノズルから100 cm離れた雰囲気温度(以下冷却温度という。)40°Cで熔融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。未延伸糸中に含まれる $\beta$  晶の割合は90%であった。次いで、フィードスピード30 m/分、フィードロー

is as follows.

(1) MFR: It measured with load 2.16 kg and 230 °C due to JIS K 7210.

(2) Molecular weight distribution: It measured with GPC.

(3) crystal content: Output 45 kV X 250 mA, it measured with condition of measurement range 2 : 5 to 30 deg and the scan rate 4 deg per minute polypropylene unstretched fiber those which cutting are made powder making use of the Ltd. Mac Science Co. make wide angle x-ray diffraction equipment, sought crystal crystal content K from formula below [A. Turner Jones and others and Macromolecular Chemistry and Physics (1022-1352, MCHPES), 75, 134 (1964) reference].

$$K = H(\beta) / [H(\beta) + H(\alpha 1) + H(\alpha 2) + H(\alpha 3)] \times 100 (\%)$$

However,  $H(\beta)$ : Diffraction intensity of crystal (300) aspect

$H(\alpha 1)$ : Diffraction intensity of crystal (110) plane

$H(\alpha 2)$ : Diffraction intensity of crystal (040) face

$H(\alpha 3)$ : Diffraction intensity of crystal (130) aspect

(4) Appraisal: of maximum draw ratio In stretching process, it made draw ratio of upper limit which yarn break due to the 20-minute drawing does not occur.

#### [0022] Working Example 1

MFR 30 g/10 min and molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) calcium stearate 0.05 parts by weight added 0.05 parts by weight, the and crystal nucleating agent NJStar (New Japan Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-6236) make) to homopolypropylene (HPP) 100 parts by weight of 4, each 0.05 parts by weight, with the Ir. 1010 and Ir. 168 (Ciba-Geigy make) as neutralizing agent as antioxidant, after blending making use of supermixer, with extrusion molding machine of 50 mm diameter melt mixing with screw rotations of 230 °C and 75 rpm, acquired polypropylene of the pellet.

[0023] Polypropylene pellet which it acquires extrusion amount 0.22 g/minute / hole, melt spinning was done with the atmospheric temperature (You call cooling temperature below 40 °C which 100 cm leaves from spinning temperature 250 °C, windup speed 500 m/min and spinneret making use of gear pump equipped multifilament spinning machine (die: 0.3 mm diameter X 30 hole), unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in

ル温度 90 °C、延伸点のヒーター温度 130 °C、ドローロール温度 110 °C の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 9 倍で、8.5 倍延伸にて織度 0.47 デニールの繊維を得た。

#### 【0024】実施例 2

MFR が 100 g / 10 分、分子量分布が 3.6 のホモポリプロピレンを用いた以外は、実施例 1 同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g / 分 / 穴、紡糸温度 220 °C、巻取速度 500 m / 分、冷却温度 40 °C で熔融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。未延伸糸中に含まれる  $\beta$  晶の割合は 88 % であった。次いで、フィードスピード 30 m / 分、フィードロール温度 90 °C、延伸点のヒーター温度 130 °C、ドローロール温度 110 °C の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 12 倍で、11 倍延伸にて織度 0.39 デニールの繊維を得た。

#### 【0025】実施例 3

MFR が 200 g / 10 分、分子量分布が 3.3 のホモポリプロピレンを用いる以外は、実施例 1 同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g / 分 / 穴、紡糸温度 200 °C、巻取速度 500 m / 分、冷却温度 40 °C で熔融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。未延伸糸中に含まれる  $\beta$  晶の割合は 87 % であった。次いで、フィードスピード 30 m / 分、フィードロール温度 90 °C、延伸点のヒーター温度 130 °C、ドローロール温度 110 °C の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 14 倍で、13 倍延伸にて織度 0.32 デニールの繊維を得た。

#### 【0026】実施例 4

MFR が 100 g / 10 分、分子量分布が 3.9、エチレン含量が 0.5 重量%のエチレン-プロピレン共重合体 (RPP) を用い、エヌジェスター添加量を 0.1 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g / 分 / 穴、紡糸温度 190 °C、巻取速度 500 m / 分、冷却温度 40 °C で熔融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含ま

unstretched fiber was 90 %. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 9 times, acquired fiber of fineness 0.47 denier with the 8.5 times drawing.

#### [0024] Working Example 2

MFR other than 100 g/10 min and molecular weight distribution use homopolypropylene of the 3.6, polypropylene of pellet was acquired to Working Example 1 similar. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 220 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in unstretched fiber was 88 %. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 12 times, acquired fiber of fineness 0.39 denier with the 11 times drawing.

#### [0025] Working Example 3

MFR other than 200 g/10 min and molecular weight distribution use homopolypropylene of the 3.3, polypropylene of pellet was acquired to Working Example 1 similar. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 200 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in unstretched fiber was 87 %. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 14-fold, acquired fiber of fineness 0.32 denier with the 13 times drawing.

#### [0026] Working Example 4

MFR 100 g/10 min and molecular weight distribution 3.9 and ethylene content other than designating NJStar addition quantity as 0.1 parts by weight making use of ethylene - propylene copolymer (RPP) of the 0.5 weight %, acquired polypropylene of pellet to similar to Working Example 1. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 190 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is

れる $\beta$ 晶の割合は65%であった。次いで、フィードスピード30m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度120℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は10倍で、9.5倍延伸にて繊度0.44デニールの繊維を得た。

#### 【0027】実施例5

MFRが100g/10分、分子量分布が3.8、エチレン含量が1.5重量%のエチレン-プロピレン共重合体を用い、エヌジェスター添加量を0.1重量部とした以外は、実施例1と同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22g/分/穴、紡糸温度190℃、巻取速度500m/分、冷却温度40℃で溶融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれる $\beta$ 晶の割合は50%であった。次いで、フィードスピード30m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度110℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は9.5倍で、9倍延伸にて繊度0.45デニールの繊維を得た。

#### 【0028】実施例6

MFRが100g/10分、分子量分布が3.6、エチレン含量が2重量%のエチレン-プロピレン共重合体を用い、エヌジェスター添加量を0.1重量部とした以外は、実施例1と同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22g/分/穴、紡糸温度190℃、巻取速度500m/分、冷却温度40℃で溶融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれる $\beta$ 晶の割合は35%であった。次いで、フィードスピード30m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度110℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は9倍で、8.5倍延伸にて繊度0.47デニールの繊維を得た。

#### 【0029】実施例7

実施例2で調製したペレット状ホモポリプロピレンを用い、これを実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22g/分/穴、紡糸温度220

similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 65%. Next, heater temperature 120 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 10 times, acquired fiber of fineness 0.44 denier with the 9.5 times drawing.

#### [0027] Working Example 5

MFR 100 g/10 min and molecular weight distribution 3.8 and ethylene content other than designating NJStar addition quantity as 0.1 parts by weight making use of ethylene - propylene copolymer of the 1.5 weight %, acquired polypropylene of pellet to similar to Working Example 1. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 190 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 50 %. Next, heater temperature 110 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 9.5 times, acquired fiber of fineness 0.45 denier with the 9 times drawing.

#### [0028] Working Example 6

MFR 100 g/10 min and molecular weight distribution 3.6 and ethylene content other than designating NJStar addition quantity as 0.1 parts by weight making use of ethylene - propylene copolymer of the 2 wt%, acquired polypropylene of pellet to similar to Working Example 1. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 190 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 35 %. Next, heater temperature 110 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio with 9 times, acquired fiber of fineness 0.47 denier with the 8.5 times drawing.

#### [0029] Working Example 7

Making use of pellet homopolypropylene which is manufactured with Working Example 2, this the extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 220 °C and winding

℃、巻取速度 500 m/分、冷却温度 30℃で溶融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれる  $\beta$  晶の割合は 30% であった。次いで、フィードスピード 30 m/分、フィードロール温度 90℃、延伸点のヒーター温度 120℃、ドローロール温度 110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 10 倍で、9.5 倍延伸にて繊度 0.44 デニールの繊維を得た。

#### 【0030】比較例 1

MFR が 30 g/10 分、分子量分布が 4 のホモポリプロピレン 100 重量部に、酸化防止剤として Ir. 1010 及び Ir. 168 (チバガイギー製) を各々 0.05 重量部、中和剤としてカルシウムステアレート 0.05 重量部を加え、スーパーミキサーを用いてブレンドした後、50 mm  $\phi$  の押出成形機にて 230℃、75 rpm のスクリュウ回転数で溶融混練し、ペレット状のポリプロピレンを得た。

【0031】得られたポリプロピレンペレットを実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g/分/穴、紡糸温度 250℃、巻取速度 500 m/分、冷却温度 40℃で溶融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれる  $\beta$  晶の割合は 0% であった。次いで、フィードスピード 30 m/分、フィードロール温度 90℃、延伸点のヒーター温度 130℃、ドローロール温度 110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 6 倍までしか到達せず、5.5 倍延伸にて繊度 0.75 デニールの繊維までしか得ることができなかった。

#### 【0032】比較例 2

MFR が 100 g/10 分、分子量分布が 3.6 のホモポリプロピレンを用いた以外は、比較例 1 と同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g/分/穴、紡糸温度 220℃、巻取速度 500 m/分、冷却温度 40℃で溶融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれる  $\beta$  晶の割合は 0% であった。次いで、フィードスピード 30 m/分、フィードロール温度 90℃、延伸点のヒーター温度 130℃、ドローロール温度 110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 6.5 倍までしか到達せず、6 倍延伸にて繊度 0.7 デニールの繊維までしか得ることができなかった。

taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 30℃ making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, the unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 30%. Next, heater temperature 120℃ of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90℃ and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110℃. maximum draw ratio with 10 times, acquired fiber of fineness 0.44 denier with the 9.5 times drawing.

#### [0030] Comparative Example 1

MFR 30 g/10 min and molecular weight distribution in homopolypropylene 100 parts by weight of 4, after blending including 0.05 parts by weight, making use of supermixer, with extrusion molding machine of 50 mm diameter melt mixing did calcium stearate with screw rotations of 230℃ and the 75 rpm each 0.05 parts by weight, with Ir.1010 and Ir.168 (Ciba-Geigy make) as neutralizing agent as the antioxidant, acquired polypropylene of pellet.

[0031] Polypropylene pellet which it acquires extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 250℃ and winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40℃ making use of the multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 0%. Next, heater temperature 130℃ of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90℃ and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110℃. maximum draw ratio could arrive to only 6-fold, with 5.5 times drawing could acquire to only fiber of fineness 0.75 denier.

#### [0032] Comparative Example 2

MFR other than 100 g/10 min and molecular weight distribution use homopolypropylene of the 3.6, polypropylene of pellet was acquired to similar to Comparative Example 1. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 220℃ and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40℃ making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 0%. Next, heater temperature 130℃ of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90℃ and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110℃. maximum draw ratio could arrive to only 6.5 times, with 6-fold drawing could acquire to only fiber of fineness 0.7 denier.

## 【0033】比較例 3

MFRが200 g/10分、分子量分布が3.3のホモポリプロピレンを用いた以外は、比較例1と同様にしてペレット状のポリプロピレンを得た。得られたポリプロピレンペレットを実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22 g/分/穴、紡糸温度200℃、巻取速度500 m/分、冷却温度40℃で溶融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれるβ晶の割合は0%であった。次いで、フィードスピード30 m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度130℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は7倍までしか到達せず、6.5倍延伸にて繊度0.6デニールの繊維までしか得ることができなかった。

## 【0034】比較例 4

実施例1で調製したペレット状のポリプロピレンを、実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22 g/分/穴、紡糸温度250℃、巻取速度500 m/分、冷却温度20℃で溶融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれるβ晶の割合は9.6%であった。次いで、フィードスピード30 m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度130℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は6.5倍までしか到達せず、6倍延伸にて繊度0.69デニールの繊維までしか得ることができなかった。

## 【0035】比較例 5

実施例2で調製したペレット状のポリプロピレンを、実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量0.22 g/分/穴、紡糸温度220℃、巻取速度500 m/分、冷却温度20℃で溶融紡糸し、約4デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸中に含まれるβ晶の割合は8.4%であった。次いで、フィードスピード30 m/分、フィードロール温度90℃、延伸点のヒーター温度130℃、ドローロール温度110℃の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は7.5倍までしか到達せず、7倍延伸にて繊度0.57デニールの繊維までしか得ることができなかった。

## 【0036】比較例 6

実施例3で調製したペレット状のポリプロピレンを、実施例1と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐

## [0033] Comparative Example 3

MFR other than 200 g/10 min and molecular weight distribution use homopolypropylene of the 3.3, polypropylene of pellet was acquired to similar to Comparative Example 1. polypropylene pellet which is acquired extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 200 °C and the winding taking velocity 500 m/min, melt spinning was done with cooling temperature 40 °C making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, unstretched fiber of approximately 4 denier was acquired. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 0%. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio could arrive to only 7 times, with 6.5 times drawing could acquire to only fiber of fineness 0.6 denier.

## [0034] Comparative Example 4

extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 250 °C and winding taking velocity 500 m/min, melt spinning it did with cooling temperature 20 °C polypropylene of pellet which is manufactured with the Working Example 1, making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, acquired the unstretched fiber of approximately 4 denier. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 9.6%. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio could arrive to only 6.5 times, with 6-fold drawing could acquire to only fiber of fineness 0.69 denier.

## [0035] Comparative Example 5

extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 220 °C and winding taking velocity 500 m/min, melt spinning it did with cooling temperature 20 °C polypropylene of pellet which is manufactured with the Working Example 2, making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, acquired the unstretched fiber of approximately 4 denier. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 8.4%. Next, heater temperature 130 °C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90 °C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110 °C. maximum draw ratio could arrive to only 7.5 times, with 7 times drawing could acquire to only fiber of fineness 0.57 denier.

## [0036] Comparative Example 6

extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 200 °C and winding taking velocity 500 m/min, melt spinning

出量 0.22 g/分/穴、紡糸温度 200°C、巻取速度 500 m/分、冷却温度 20°C で溶融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸に含まれる  $\beta$  晶の割合は 9.3% であった。次いで、フィードスピード 30 m/分、フィードロール温度 90°C、延伸点のヒーター温度 130°C、ドローロール温度 110°C の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 7.8 倍までしか到達せず、7.2 倍延伸にて繊度 0.55 デニールの繊維までしか得ることができなかった。

## 【0037】比較例 7

実施例 5 で調製したペレット状のポリプロピレンを、実施例 1 と同様のマルチフィラメント紡糸機を用いて、吐出量 0.22 g/分/穴、紡糸温度 190°C、巻取速度 500 m/分、冷却温度 20°C で溶融紡糸し、約 4 デニールの未延伸糸を得た。この未延伸糸に含まれる  $\beta$  晶の割合は 0% であり、全体がスメチカ晶系であった。次いで、フィードスピード 50 m/分、フィードロール温度 90°C、延伸点のヒーター温度 110°C、ドローロール温度 110°C の条件下で延伸を行った。最高延伸倍率は 6 倍までしか到達せず、5.5 倍延伸にて繊度 0.75 デニールの繊維までしか得ることができなかった。

【0038】実施例及び比較例の結果をまとめて表 1 に示す。

## 【0039】

it did with cooling temperature 20°C polypropylene of pellet which is manufactured with the Working Example 3, making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, acquired the unstretched fiber of approximately 4 denier. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 9.3%. Next, heater temperature 130°C of feed speed 30 m/min, feed roll temperature 90°C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110°C. maximum draw ratio could arrive to only 7.8 times, with 7.2 times drawing could acquire to only fiber of fineness 0.55 denier.

## [0037] Comparative Example 7

extrusion amount 0.22 g/minute / hole, spinning temperature 190°C and winding taking velocity 500 m/min, melt spinning it did with cooling temperature 20°C polypropylene of pellet which is manufactured with the Working Example 5, making use of multifilament spinning machine which is similar to Working Example 1, acquired the unstretched fiber of approximately 4 denier. Ratio of crystal which is included in this unstretched fiber was 0%, the entirety was  $\alpha$  smectic crystal system. Next, heater temperature 110°C of feed speed 50 m/min, feed roll temperature 90°C and draw point, drawing was done under condition of draw roll temperature 110°C. maximum draw ratio could arrive to only 6-fold, with 5.5 times drawing could acquire to only fiber of fineness 0.75 denier.

[0038] Collecting result of Working Example and Comparative Example, it shows in Table 1.

## [0039]

【表 1】

[Table 1]

|       | P P | イソレン量<br>(wt%) | MPR<br>(g/10分) | 分子量分布<br>(Mw/Mn) | 重合利便性<br>(重合率) | 析出温度<br>(℃) | 巻取速度<br>(m/分) | 冷却温度<br>(℃) | 未延伸糸<br>(g/20m) | β重合率<br>(%) | 最高延伸率<br>(倍) | 延伸率<br>(倍) | 延伸率<br>(g/20m) |
|-------|-----|----------------|----------------|------------------|----------------|-------------|---------------|-------------|-----------------|-------------|--------------|------------|----------------|
| 実施例 1 | HPP | —              | 30             | 4                | 0.05           | 250         | 500           | 40          | 4               | 90          | 9            | 8.5        | 0.47           |
| 実施例 2 | HPP | —              | 100            | 3.6              | 0.05           | 220         | 500           | 40          | 4               | 88          | 12           | 11         | 0.39           |
| 実施例 3 | HPP | —              | 200            | 3.3              | 0.05           | 200         | 500           | 40          | 4               | 87          | 14           | 13         | 0.32           |
| 実施例 4 | RPP | 0.5            | 100            | 3.9              | 0.1            | 190         | 500           | 40          | 4               | 65          | 10           | 9.5        | 0.44           |
| 実施例 5 | RPP | 1.5            | 100            | 3.8              | 0.1            | 190         | 500           | 40          | 4               | 50          | 9.5          | 9          | 0.45           |
| 実施例 6 | RPP | 2              | 100            | 3.6              | 0.1            | 190         | 500           | 40          | 4               | 35          | 9            | 8.5        | 0.47           |
| 実施例 7 | HPP | —              | 100            | 3.6              | 0.05           | 220         | 500           | 30          | 4               | 30          | 10           | 9.5        | 0.44           |
| 比較例 1 | HPP | —              | 30             | 4                | 0              | 250         | 500           | 40          | 4               | 0           | 6            | 5.5        | 0.75           |
| 比較例 2 | HPP | —              | 100            | 3.6              | 0              | 220         | 500           | 40          | 4               | 0           | 8.5          | 6          | 0.7            |
| 比較例 3 | HPP | —              | 200            | 3.3              | 0              | 200         | 500           | 40          | 4               | 0           | 7            | 6.5        | 0.6            |
| 比較例 4 | HPP | —              | 30             | 4                | 0.05           | 250         | 500           | 20          | 4               | 9.6         | 6.5          | 6          | 0.69           |
| 比較例 5 | HPP | —              | 100            | 3.6              | 0.05           | 220         | 500           | 20          | 4               | 8.4         | 7.5          | 7          | 0.57           |
| 比較例 6 | HPP | —              | 200            | 3.3              | 0.05           | 200         | 500           | 20          | 4               | 9.3         | 7.8          | 7.2        | 0.55           |
| 比較例 7 | RPP | 1.5            | 100            | 3.8              | 0.1            | 190         | 500           | 20          | 4               | 0           | 6            | 5.5        | 0.75           |

【0040】

[0040]



【発明の効果】本発明の極細ポリプロピレン繊維は、特定のポリプロピレンに $\beta$ 晶造核剤を添加した組成物を徐冷下に熔融紡糸して得られる $\beta$ 晶含有率の高い未延伸糸を高度延伸して得られるポリプロピレン繊維であり、その繊度は、0.5デニール未満の極細である。したがって、本発明で得られる極細ポリプロピレン繊維を用いた不織布は、バッテリーセパレータ用途では保液能力が向上し、フィルター用途では集塵、濾過能力が向上する。

[Effects of the Invention] Ultrafine polypropylene fiber of this invention melt spinning designating composition which adds the crystal nucleating agent to specific polypropylene as under gradual cooling, altitude drawing the unstretched fiber where crystal content which is acquired is high, is polypropylene fiber which is acquired, fineness is ultrafine under 0.5 denier. Therefore, as for nonwoven fabric which uses ultrafine polypropylene fiber which is acquired with this invention, with battery separator application liquid retention capacity improves, with filter application the dust collection and filtration capacity improve.